



TITLE:

ヘミセルロースに関する研究(
Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

森田, 榮太郎

CITATION:

森田, 榮太郎. ヘミセルロースに関する研究. 京都大学, 1964, 理学博士

ISSUE DATE:

1964-06-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/211321>

RIGHT:

【 35 】

氏 名 森 田 榮 太 郎
もり た えい た ろう
 学 位 の 種 類 理 学 博 士
 学 位 記 番 号 論 理 博 第 70 号
 学 位 授 与 の 日 付 昭 和 39 年 6 月 23 日
 学 位 授 与 の 要 件 学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
 学 位 論 文 題 目 ヘ ミ セ ル ロ ー ス に 関 す る 研 究

(主 査)
 論文調査委員 教授 田中正三 教授 後藤良造 教授 国近三吾

論 文 内 容 の 要 旨

木質化した植物組織では、セルロースが主体となってペントサンやヘキソサンとともに繊維をつくり、この繊維が、さらに、種々の複合多糖やリグニンなどの混合物からなる非晶性物質の中に埋まった状態になっている。これらのセルロースに随伴する多糖類は一般にヘミセルロースの名で呼ばれているが、その個々の成分やそれらの化学構造などに関しては未だ詳細な研究がなされていない。しかし、現在までの研究結果によると、ヘミセルロース成分の構成単糖の種類は必ずしも多くなく、キシロース、マンノース、グルコース、ガラクトースなどが証明されているに過ぎない。したがって、植物の種のちがいでヘミセルロース成分の多糖類の重合度や化学構造に差異があるか否かは興味がある研究課題である。

著者森田栄太郎の研究は、異種植物のヘミセルロース成分の異同を詳細に研究したものであり、主論文第1部では、三種の広葉樹材のヘミセルロース成分の構成単糖を、また、第2部では、針葉樹の赤松材ヘミセルロースの構成単糖をそれぞれしらべ、第3部では、ヘミセルロースの主成分であるキシランについて、木本植物のものと草本植物のものととの相異を詳しく比較研究した結果をまとめている。

主論文第1部は、シラカバ、ナラおよびブナの材を水酸化ナトリウムと硫化ナトリウムとの混液とともに 165°C で1時間処理してえたパルプを試料として、これからえられたヘミセルロースについて比較検討を行なったものである。すなわち、パルプを18%の水酸化ナトリウムに2時間浸漬してえた浸出液に、2倍容のメタノール・酢酸混液を加え、沈殿する多糖類をアルカリによる再溶解と酢酸沈殿とを繰返して分別し、さらに、フェーリング溶液によって銅錯塩として沈殿させることにより、酢酸に難溶性の多糖とこれに溶解性の多糖との二種のヘミセルロース成分を分離精製した。それらの収量および加水分解によって生成する構成単糖を表示するとつぎの如く、樹種によりかなりの相異がみられた。三種の植物とも酢酸に難溶性のヘミセルロース成分はキシランが主成分であり、ギ酸による部分的加水分解で、これらの多糖からキシロースとキシロースのみよりなるオリゴ糖が生成することが認められた。しかし、酢酸に溶ける多糖は、樹種によって著しい差異があり、特にブナ材のものは、キシロース、マンノース、ガラクトース

およびグルコースよりなる複雑な組成をもつことが明らかになった。

樹 種	酢酸溶解性	パルプに対 する収量	構 成 単 糖			
			キシロース	グルコース	マンノース	ガラクトース
シラカバ	難 溶 溶	7.3%	卅	+	—	—
		2.7	卅	+	+	—
ナラ	難 溶 溶	1.5	卅	+	—	—
		3.6	卅	+	—	—
ブナ	難 溶 溶	2.9	卅	+	—	—
		0.9	卅	卅	卅	卅

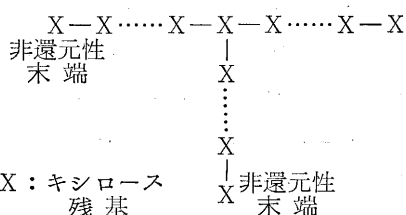
第2部は赤松よりえたパルプのヘミセルロースについて第1部と同様の研究を行なつてえた結果である。赤松のヘミセルロースには濃度の異なるアルカリ溶液によって分別抽出される多糖類が混在しており、3%、4%および10%の水酸化ナトリウムで逐次抽出してえた溶液からフェーリング溶液またはエタノールによる沈殿で数種類の多糖がえられた。主成分は4%水酸化ナトリウムで抽出され、55%エタノールによって沈殿するもので、これはほとんど純粋のキシランであり、その収量は全ヘミセルロースの64%にあたる。3%および10%水酸化ナトリウムに溶ける多糖はいずれも加水分解によってキシロース、グルコースおよびマンノースを生じ、このうちグルコースとマンノースとの比は、ほぼ一定であった。別に、パルプをオルトホウ酸を含む20%水酸化ナトリウムで抽出した液から、グルコースとマンノースとの比が10:25のグルコマンナンがえられた。したがって、3%および10%水酸化ナトリウムに溶けるヘミセルロース成分は、ともにキシランとグルコマンナンとの混合物であると推定された。また、赤松のキシランやグルコマンナンについて粘度法でそれらの重合度を測定し、ブナのキシランなどに比して著しく重合度が低いことが認められた。

第3部では、ブナ材とイネ藁とからピリジンと無水酢酸とによる酢化法によりアセチルキシランを分離して精製し、両者について性質や化学構造の比較研究を行なった。この二種のキシランは酢化に際して既に著しい差異を示し、完全酢化を行なうにブナのものでは30°Cで16時間以上を要するのが、イネのそれでは僅かに8時間で完了した。この方法によってブナからもイネからもジアセチルキシランがえられたが、前者よりのものは有機溶媒にほとんど溶けないのに対し、後者のものはピリジンやクロロホルムに溶解する。また、これらのジアセチルキシランをジオキサン中でジメチル硫酸とアルカリとを用いてメチル化するときにも差異があり、イネのキシラン誘導体は1回の操作でジメチルキシランに変化するが、ブナのジアセチルキシランは数回のメチル化操作を繰返すことにより漸く完全メチル化された。上記の方法とヨウ化メチルと酸化銀とを用いる方法とを併用してジメチルキシランをつくり、クロロホルムとベンジンとの混液を用いて精製してえられた純粋のジメチルキシランについて重合度を測定すると、イネのものはブナのものの約二分の一であった。また、これらのジメチルキシランの完全加水分解産物について種々の混合溶媒を用いる濾紙クロマトグラフィーを行ない、成分単糖の誘導体の確認を行なうと、ブナのジメチルキシランからは2・3-ジメチルキシロース、モノメチルキシロースおよび2・3・4-トリメチルキシロース

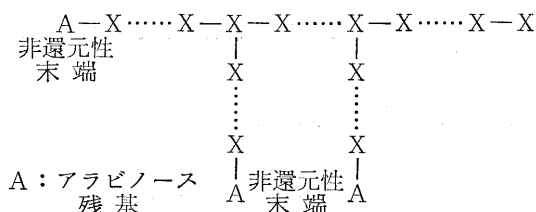
がえられたが、イネのジメチルキシランからは2・3-ジメチルキシロース、モノメチルキシロースのほか、トリメチルアラビノースが証明された。さらに、トリメチルペントース含量を次亜ヨウ素酸法によって定量すると、ブナのものは2.6~3.1モル%，イネのものは7.3~7.9モル%の結果がえられた。したがって、ブナキシランではキシロース残基32~38個当り一個の割で非還元性ペントース末端基があるのに対し、イネキシランでは12~13個のキシロース残基に一個の割で非還元性ペントースがあり、この末端ペントース残基はブナではキシロースであるが、イネのものではアラビノースであることが明らかになった。

これらの結果を総合して著者は、ブナおよびイネのキシランの化学構造をつぎのように推定している。

ブナキシラン



イネキシラン



参考論文その1は、赤松パルプよりのグルコマンナン単離に関する研究であり、アルカリ溶液のみを用いるよりホウ酸とアルカリ溶液との混液を用いて抽出する方が良結果を与えることを示した研究である。

その2は、オルトホウ酸を含む水酸化ナトリウム溶液を用いて赤松パルプから抽出したヘミセルロースをメチル化し、その加水分解生成物からトリメチルグルコース、トリメチルマンノース、ジメチルキシロース、テトラメチルヘキソース、ジメチルヘキソースおよびモノメチルキシロースを証明したものである。

論文審査の結果の要旨

セルロースとともに木質化した植物組織を形成している含水炭素はヘミセルロースと総称されているが、多種類のヘキソサン、ペントサンおよび複合多糖の混合物であり、未だ詳細な研究が行なわれていない。著者森田栄太郎の主論文は、種を異にする植物のヘミセルロースについて、その成分およびそれぞれの成分の構成単糖について研究し、さらにヘミセルロースの主成分であるキシランについて木本植物のものと草本植物のものととの異同を詳細に研究した結果に関するものである。

すなわち、主論文第1部では、シラカバ、ナラおよびブナの三種の広葉樹材のヘミセルロースから酢酸

に難溶性の多糖と溶解性のものとを分離し、前者は三種の材のものともキシランであるが、後者は樹種によって同じでなく、それぞれ構成単糖を異にする多糖であり、特にブナのものはキシロース、マンノース、ガラクトースおよびグルコースよりなる複雑な組成をもつことを明らかにした。第2部では、針葉樹の赤松のヘミセルロースについて研究し、その主成分はキシランであるが、これについて相当量のグルコマンナンが含有されていることを明らかにしている。また、赤松キシランの重合度はブナのものより遙かに低いものであることを認めている。第3部は木本植物のブナのキシランと草本植物のイネのキシランとについて詳細な比較研究を行なったものである。すなわち、完全メチル化したキシランの加水分解生成物を追究するとともに重合度などの測定を行ない、ブナキシランはイネキシランに比し約2倍の重合度をもつこと、両者ともに側鎖のある化学構造を有するが、イネキシランの側鎖の数はブナのものより著しく多いことを明らかにした。また、主鎖と側鎖との非還元性ペントース末端基はブナキシランではすべてキシロースであるが、イネのものではアラビノースであり、この二つのキシランは化学構造が著しく異なることを確証した。これらの研究結果は、不明のところが多いいヘミセルロースの化学に多くの知見を加えるものとして高く評価することができる。また、参考論文2編はいずれも赤松ヘミセルロースのグルコマンナンに関する研究で価値あるものである。

これを要するに、著者森田栄太郎は、従来未解明のところが多いいヘミセルロースについて詳細な研究を行い、その成分多糖を明らかにしたほか、種を異にする植物のヘミセルロース中のキシランが化学構造その他の点で明瞭に相異することを確証しており、その研究成果は天然物有機化学の分野の発展に寄与するところが大きい。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。